

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-067490

(43)Date of publication of application : 09.03.1999

(51)Int.Cl.

H05H 1/00  
B01J 19/08  
H01L 21/3065  
H05H 1/46

(21)Application number : 09-233351

(71)Applicant : GOTO TOSHIO  
NIPPON LASER DENSHI KK

(22)Date of filing : 14.08.1997

(72)Inventor : GOTO TOSHIO  
HORI MASARU

## (54) ABSOLUTE VALUE DENSITY OUTPUT DEVICE FOR CARBON RADICAL

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To control a carbon radical with high accuracy by outputting the absolute value density of a carbon radical in a crude gas after operating it from an absorption coefficient calculated based on the absorption factor of the carbon radical measured from the outgoing amount and the transmission in the crude gas of carbon radical rays having a specific wave length and Einstein's A coefficient for a specific wave length.

$$\frac{I_a}{I_0} = \frac{\int f_1(\nu) \exp\{-k_0 L \cdot f_2(\nu)\} d\nu}{\int f_1(\nu) d\nu}$$

I

SOLUTION: The wave length of carbon radical rays is 296.7 nm. Einstein's A coefficient is  $4.7 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ . The absorption coefficient is calculated from formula I [in the formula,  $I_a/I_0$  represents the absorption factor,  $f_1(\nu)$  represents the profile of the carbon radical,  $f_2(\nu)$  represents the absorption profile of the carbon radical in plasma,  $\nu$  represents a frequency,  $L$  represents an absorption length and  $K_0$  represents the absorption coefficient at the center frequency]. The absolute density is calculated from formula II [in the formula,  $\nu_0$  represents the center frequency,  $g_1$  represents a statistical weight factor of the lower level,  $g_2$  represents a statistical weight factor of the upper level,  $C$  represents the light velocity,  $N$  represents the density of the lower level and  $A$  represents Einstein's A coefficient and however,  $g_1=g_2=5$  if the wave length of the carbon radical is 296.7 nm].

$$N = \frac{8 \pi \nu_0^3 g_1}{A C^3 g_2} \int k_0 f_2(\nu) d\nu$$

II

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

11.08.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-67490

(43) 公開日 平成11年(1999) 3月9日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

F I

H 0 5 H 1/00

H 0 5 H 1/00

A

B 0 1 J 19/08

B 0 1 J 19/08

H

H 0 1 L 21/3065

H 0 5 H 1/46

A

H 0 5 H 1/46

H 0 1 L 21/302

E

審査請求 未請求 請求項の数10 F D (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平9-233351

(71) 出願人 591074172

後藤 俊夫

愛知県日進市五色園3-2110

(22) 出願日 平成9年(1997) 8月14日

(71) 出願人 000230467

日本レーザ電子株式会社

名古屋市熱田区三本松町20番9号

(72) 発明者 後藤 俊夫

愛知県日進市五色園3-2110

(72) 発明者 堀 勝

愛知県日進市折戸町藤塚105番地の33

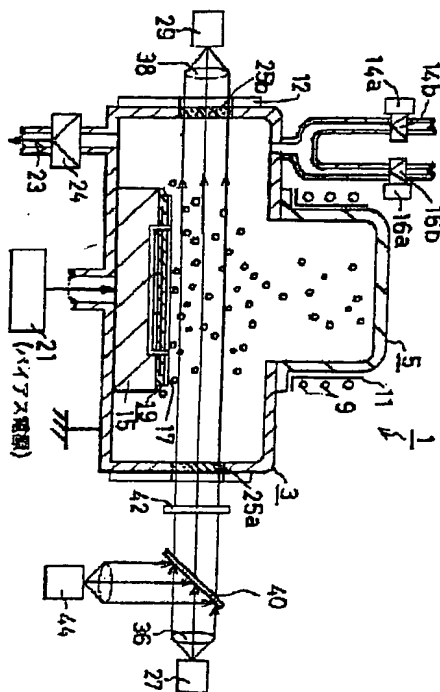
(74) 代理人 弁理士 伊藤 研一

(54) 【発明の名称】 炭素ラジカルの絶対値密度出力装置

(57) 【要約】

【課題】 炭素原子を含んだ原料ガス中における炭素ラジカルを絶対値で出力して確認可能にする炭素ラジカルの絶対値密度出力装置の提供。

【解決手段】 容器内に導入される炭素原子を含んだ原料ガスに対し、発光線発生装置から波長296.7nmの炭素ラジカル光線を照射し、炭素ラジカル光線の出射量と原料ガス中を透過した炭素ラジカル光線の透過量から算出された炭素ラジカルの吸収率により式1に基づいて吸収係数を算出する。該吸収係数と波長296.7nmの炭素ラジカル光線の放射減衰率であるアインシュタインA係数から式2に基づいて炭素ラジカルの絶対値密度を演算し、出力手段へ出力して確認可能にする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】容器内に導入される炭素原子を含んだ原料ガスに対し、発光線発生装置から波長296.7nmの炭素ラジカル光線を照射して炭素ラジカル光線の出射量と原料ガス中を透過した炭素ラジカル光線の透過量により測定した炭素ラジカルの吸収率から下記式1により吸収係数を算出し、該吸収係数及び波長296.7nmの\*

\*アインシュタインA係数： $4.7 \times 10^4 \text{ S}^{-1}$  から下記式2により原料ガス中における炭素ラジカルの絶対値密度を演算する絶対値密度演算手段と、演算された炭素ラジカル密度を絶対値として出力する出力手段とを備えた炭素ラジカルの絶対値密度出力装置。

【式1】

$$\frac{I_a}{I_0} = \frac{\int f_1(\nu) \exp\{-k_0 L \cdot f_2(\nu)\} d\nu}{\int f_1(\nu) d\nu}$$

$I_a / I_0$  : 吸収率、 $f_1(\nu)$  : 炭素ラジカルのプロファイル  
 $f_2(\nu)$  : プラズマ中の炭素ラジカルの吸収プロファイル、  
 $\nu$  : 周波数、 $L$  : 吸収長、 $k_0$  : 中心周波数の吸収係数

【式2】

$$N = \frac{8 \pi \nu_0^2 g_1}{A C^3 g_2} \int k_0 f_2(\nu) d\nu$$

$\nu_0$  : 中心周波数、 $g_1$  : 下準位の統計重率、  
 $g_2$  : 上準位の統計重率、 $c$  : 光速、  
 $N$  : 下準位の密度、 $A$  : アインシュタインA係数  
 但し、炭素ラジカル光線が296.7nmの場合、 $g_1 = g_2 = 5$

【請求項2】請求項1において、出力手段は表示装置からなり、該表示装置に演算された炭素ラジカルの絶対値

密度を表示する炭素ラジカルの絶対値密度出力装置。  
 【請求項3】請求項1において、出力手段は印字装置からなり、該印字装置により演算された炭素ラジカルの絶対値密度を印字する炭素ラジカルの絶対値密度出力装置。

【請求項4】請求項1において、容器内には陰及び陽電極を配置し、該電極間に電力を印加して導入された原料ガスをプラズマ化して炭素ラジカルを発生させる炭素ラジカルの絶対値密度出力装置。

【請求項5】請求項1又は4において、絶対値密度演算手段からの絶対値密度データに基づいて容器内に導入される原料ガス量を制御する制御手段を設けた炭素ラジカルの絶対値密度出力装置。

【請求項6】請求項4において、演算された炭素ラジカルの絶対値密度に基づいて容器内からの排気を可変して導入された原料ガスの圧力を調整可能にする制御手段を設けた炭素ラジカルの絶対値密度出力装置。

【請求項7】請求項4において、演算された炭素ラジカルの絶対値密度に基づいて容器に設けられた温度調整手段を制御して容器温度を可変可能にする制御手段を設け

た炭素ラジカルの絶対値密度出力装置。

【請求項8】請求項4において、演算された炭素ラジカルの絶対値密度に基づいて陰及び陽電極間に印加される電力を可変する制御手段を設けた炭素ラジカルの絶対値密度出力装置。

【請求項9】請求項4において、容器内のプラズマ中に炭素原子を含有した炭素材料を配置し、該炭素材料から放出される炭素ラジカルからの炭素ラジカル光線により炭素ラジカルの吸収率を測定可能にした炭素ラジカルの絶対値密度出力装置。

【請求項10】請求項4において、発光線発生装置はプラズマ中の炭素ラジカルから発光する炭素ラジカル光線をプラズマに照射可能にして構成した炭素ラジカルの絶対値密度出力装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、容器内に導入される炭素原子を含んだ原料ガス中の炭素ラジカル密度を絶対値で出力する炭素ラジカルの絶対値出力装置に関する。

【0002】

【発明が解決しようとする課題】例えば半導体製造工程

においては、反応プラズマ中の炭素ラジカルにより半導体ウェハーやLCD用ガラス基板等の各種被処理体をエッチング処理したり、被処理体上に炭素ラジカルによるダイヤモンド薄膜等の炭素薄膜を成膜しているが、エッチング処理や成膜の加工精度が超微細化している現状においては、これらの処理を高速、高選択比、高精度に行う必要から反応プラズマ中の炭素ラジカル密度を高精度に制御することが不可欠になっている。

【0003】本出願人は、特願平8-257617号においてプラズマ化した炭素原子を含む原料ガスに対して発光線発生手段から炭素ラジカル光線を照射し、炭素ラジカル光線の出射量とプラズマの透過量に基づいてプラズマ中の炭素ラジカル密度を計測し、該炭素ラジカル密度に基づいてプラズマ処理する方法を提案したが、該方法にあつては、容器内に発生する炭素ラジカル密度を炭素ラジカル光線の吸収率として測定し、該吸収率に基づいてプラズマ反応容器中への原料ガス導入量、電極に印加される電力、プラズマ反応容器内の圧力或いはプラズマ反応容器の温度を、吸収率がほぼ一定化するように夫々制御してプラズマ中における炭素ラジカル量を制御しているが、これらの制御方法では炭素ラジカル20の絶対密度が不明なため、炭素ラジカルを高い精度で制御することができなかった。

【0004】この欠点は、炭素ラジカルを絶対値として求めることにより解決し得るが、炭素ラジカル20の吸収率から炭素ラジカル20の絶対値密度を求めるには、現在の処、炭素ラジカル20の放射減衰率であるアインシュタインA係数が不明なため、炭素ラジカル20の絶対値密度を求めることができなかった。

【0005】本発明は、上記した従来の欠点を解決するために発明されたものであり、その課題とする処は、炭素原子を含んだ原料ガス中における炭素ラジカル20の密度を絶対値で確認することができ、炭素ラジカル20の高精度制御を可能にする炭素ラジカル20の絶対値出力装置を提供することにある。

【0006】

【問題点を解決するための手段】このため本発明は、容器内に導入される炭素原子を含んだ原料ガスに対し、発光線発生装置から波長296.7nmの炭素ラジカル光線を照射して炭素ラジカル光線の出射量と原料ガス中を透過した炭素ラジカル光線の透過量に基づいて測定された炭素ラジカル20の吸収率から算出された吸収係数及び波長296.7nmのアインシュタインA係数 $4.7 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ から原料ガス中における炭素ラジカル20の絶対値密度を演算する絶対値密度演算手段と、演算された炭素ラジカル20密度を絶対値として出力する出力手段から構成される。

【0007】そして容器内の炭素ラジカル密度を絶対値として直接で確認することができ、炭素ラジカル密度を高い精度で制御することができる。

【0008】

【発明の実施の形態】以下に、本発明に係る炭素ラジカル20の絶対値密度出力装置を、高周波によりプラズマを発生させる誘導結合型プラズマ処理装置に実施した実施形態に基づいて説明する。

【0009】実施形態

図1はプラズマ処理装置の概略を示す概略断面図である。

【0010】図2は発光線発生装置の概略を示す概略断面図である。

【0011】図3はプラズマ処理装置の制御概略を示す説明図である。

【0012】成膜装置或いはエッチング処理装置としてプラズマ処理装置1の処理室を構成する真空容器3上部には石英管により構成された放電室5が設けられ、該放電室5の周囲には高周波電源7に接続された高周波アンテナ9が螺旋状に設けられている。この高周波アンテナ9は高周波電源7から印加される高周波電力により放電室5及び真空容器3内にプラズマを発生させる。放電室5と高周波アンテナ9の間には周方向に多数のスリットが形成され、かつ接地された銅板等の静電シールド部材11が取付けられている。又、放電室5は流水中に浸漬され、該放電室5がエッチングされるのを防いでいる。更に、真空容器3の外壁面には温度調整手段としての壁面ヒーター12が取り付けられ、該壁面ヒーター12により真空容器3の温度を調整することにより内部におけるプラズマ反応度を調整するように構成されている。

【0013】尚、上記した高周波としてはRF帯域(13.56MHz)、VHF帯域(100MHz)或いはUHF帯域(500MHz)の何れであってもよく、又マイクロ波(2.45GHz)或いは直流電力によりプラズマを発生させてもよい。

【0014】放電室5の下部外周側に位置する真空容器3上部にはヘリウムガス、アルゴンガス等の反応性ガスと共にエッチング処理の場合にはフルオロカーボンガス(C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>)、又カーボン薄膜を成膜する場合に一酸化炭素ガス(COガス)等の炭素原子を含有した原料ガスを所定の流量で真空容器3内に導入するための導入口13が設けられている。該導入口13には反応性ガス供給源及び原料ガス供給源(何れも図示せず)が、パルスモータ14a・16aにより開度を数値制御可能なバルブ14b・16bを設けて接続され、真空容器3内に導入される反応性ガス及び原料ガスの量を調整可能にしている。

【0015】真空容器3内には電極としての載置台15が設けられ、該載置台15上には半導体ウェハーやLCD用ガラス基板等の被処理体17が、必要に応じて静電チャック19等の保持部材を介して載置される。載置台15にはバイアス電源21が接続され、該バイアス電源21は任意のパルス幅のバイアス電圧を載置台15に印

加してマイナスのバイアスを生じさせている。又、真空容器 3 の下部には真空排気装置（図示せず）の排気管 23 が圧力可変バルブ 24 を介して接続され、導入口 13 から原料ガスを導入しながら排気管 23 から圧力可変バルブ 24 により調整された量の空気を排気して真空容器 3 及び放電室 5 における原料ガス圧を調整可能にしている。

【0016】尚、上記した静電チャック 19 は絶縁性薄膜間に電極（図示せず）を設け、該電極に直流電流を印加して被処理体 17 を静電吸着させて保持する。又、載置台 15 には液体窒素等の冷媒を循環させて冷却する冷却手段（図示せず）及び加熱するヒーター（図示せず）が必要に応じて設けられ、被処理体 17 を所望の温度に調節することができる。

【0017】真空容器 3 の側壁には  $\text{SiO}_2$  等からなる一対の窓 25a・25b が相対して設けられ、一方の窓 25a の外側には発光線発生装置 27 及基準発光線発生装置 44 が、又他方の窓 25b の外側には発光線発生装置 27 から出射されて真空容器 3 内のプラズマ中を通過した炭素ラジカル光線を検出する発光線検出装置 29 が夫々設けられている。これら発光線発生装置 27 及び基準発光線発生装置 44、発光線検出装置 29 は発光線発生装置 27 から出射される炭素ラジカル光線の強度とプラズマ中を透過して発光線検出装置 29 に受光される炭素ラジカル光線の強度に基づいてプラズマ中における炭素ラジカルによる炭素ラジカル光線の吸収率を測定するものであり、測定された炭素ラジカル線の吸収率に関するデータは絶対値密度演算手段を構成する制御手段 31 へ転送される。

【0018】制御手段 31 は転送された炭素ラジカル線の吸収率に基づいて式 1 から吸収係数を算出し、該吸収係数と後述するように測定された波長 296.7 nm の炭素ラジカル光線の放射減衰率であるアインシュタイン A 係数に基づいて式 2 から炭素ラジカル線の絶対値密度を演算処理し、該絶対値密度を出力手段を構成する CRT、LCD 等の表示装置 32 に表示したり、プリンター 34 により印字する。

【0019】又、制御手段 31 は演算された炭素ラジカル線の絶対値密度に基づいて高周波アンテナ 9 に印加される高周波電力、載置台 15 に印加されるバイアス電圧を夫々制御したり、パルスモータ 14a・16a を駆動制御して真空容器 3 に導入される反応性ガス及び原料ガスの導入量を夫々調整したり、高周波電源 7 を可変制御して高周波アンテナ 9 に印加される電力を制御したり、壁面ヒーター 12 により真空容器 3 の温度を調整してプラズマ反応度を制御したり、圧力可変バルブ 24 により真空容器 3 内の排気量を調整して内部の圧力を制御して真空容器 3 内の炭素ラジカル密度を一定化させる。

【0020】尚、真空容器 3 内の炭素ラジカルを一定化するための制御態様としては表示装置 32 に表示された

り、プリンター 34 で印字された炭素ラジカル線の絶対密度を参照して原料ガスの導入量、高周波アンテナ 9 に印加される電力等を手動で調整制御してもよい。又、発光線発生装置 27 と基準発光線発生装置 44 及び発光線検出装置 29 の配置位置は炭素ラジカル光線が被処理体 17 の反応面の直上、例えば 10 mm 上方を通過する位置が望ましい。

【0021】次に、発光線発生装置 27 及び基準発光線発生装置 44 を説明する。尚、図 2 は発光線発生装置 27 のみを示すが、基準発光線発生装置 44 も同様な構成であり、その詳細な説明を省略する。

【0022】発光線発生装置 27（基準発光線発生装置 44）の円筒ケース 33 はステンレス等の金属製で、その先端開口には、例えば光が透過可能な  $\text{SiO}_2$  等からなる窓 35 が取付けられている。該窓 35 の材質については上記した窓 25a・25b と同様に他の材質であってもよい。又、円筒ケース 33 内のガラス管 37 内には電源（図示せず）に接続されたカーボン電極 39 が取付けられ、窓 35 に相対するカーボン電極 39 の先端面には凹部 39a が形成されている。更に、円筒ケース 33 の側壁にはガス導入口 41 及び真空排気装置（図示せず）に接続された排気口 43 が相対して設けられ、ガス導入口 41 を介してアルゴンガス（Ar）と炭素原子及び酸素原子を含む、例えば CO ガスを所定の流量で円筒ケース 33 内へ導入する一方、排気口 43 から排気して円筒ケース 33 内のガス圧をほぼ一定に保つように構成されている。

【0023】そしてカーボン電極 39 に電圧（例えば印加電圧 400 V、電流 30 mA）を印加すると、カーボン電極 39 先端面の凹部 39a と窓 35 の間にプラズマが発生して炭素ラジカルを波長 296.7 nm で発光させて炭素ラジカル光線を得ている。この炭素ラジカル光線は窓 35 を透過した後、窓 25a との間に配置されたレンズ 36 により平行光線になり、真空容器 3 内を通過して他方の窓 25b に向かうように出射される。

【0024】尚、レンズ 36 と一方の窓 25a の間に半透鏡 40 及びチョッパー 42 を夫々設け、半透鏡 40 により発光線発生装置 27 から出射された炭素ラジカル光線の光路を発光線検出装置 29 と基準発光線発生装置 44 に分散させると共にチョッパー 42 により発光線検出装置 29 に向かう炭素ラジカル光線を ON-OFF させる。又、他方の窓 25b と発光線検出装置 29 の間にレンズ 38 を設け、他方の窓 25b を透過した平行光線をスポット光に収束して発光線検出装置 29 に受光させるようにすればよい。

【0025】上記のように構成されたプラズマ処理装置 1 により被処理体 17 に成膜処理したり、エッチング処理したりする。即ち、被処理体 17 に炭素薄膜を成膜するには、導入口 13 から CO ガス等の原料ガスを導入すると共に高周波アンテナ 9 に高周波電力を印加すると、

原料ガスは高周波電界により反応性プラズマ化し、該反応性プラズマ中の炭素ラジカルを被処理体 17 上に堆積してダイヤモンド薄膜、硬質炭素薄膜或いは炭化珪素薄膜等を形成させる。又、被処理体 17 をエッチング処理するには、導入口 13 からフルオロカーボンガス等の原料ガスを導入して上記と同様に反応性プラズマ化した状態でバイアス電源 21 から載置台 15 にバイアス電圧を印加すると、反応性プラズマ中の陽イオン化した F イオン、C F x イオン、炭素イオンを被処理体 17 に衝突させて被処理体 17 をエッチング処理する。

【0026】そして上記プラズマ処理装置 1 による成膜処理中或いはエッチング処理中においては高周波アンテナ 9 に印加される高周波電力を制御したり、載置台 15 に印加されるバイアス電圧を制御することにより成膜される薄膜の厚さを調整したり、エッチングの選択比、加工精度を調整するため、発光線発生装置 27 と基準発光線発生装置 44 及び発光線検出装置 29 により反応性プラズマ中における炭素ラジカルの吸収率  $I_a / I_0$  を測定して炭素ラジカル密度を絶対値として得る。

【0027】まず、炭素ラジカルの吸収率測定方法を説明すると、高周波アンテナ 9 に対する高周波電力の非印加状態、即ちプラズマの非発生状態において発光線発生装置 27 から出射された炭素ラジカル光線を半透鏡 40 により 2 つに分けて発光線検出装置 29 及び基準発光線発生装置 44 に夫々入射させて強度を測定し、その強度比  $I_a / I_0 = \alpha$  を求めておく。次に、高周波アンテナ\*

\* 9 に高周波電力を印加してプラズマ化した状態で、先ずチョッパー 42 を閉じた状態で該プラズマ中の炭素ラジカルから発光する炭素ラジカル光線の強度  $I_a$  を発光線検出装置 29 により測定する。

【0028】次に、チョッパー 42 を開いた状態でプラズマ中における炭素ラジカルの発光強度  $I_a$  と発光線発生装置 27 から出射され、プラズマ中で一部が吸収された炭素ラジカル光線の強度  $I_0$  との和である強度  $I_t$  を測定する。そして強度  $I_a$  及び  $I_t$  を測定している間、常に基準発光線発生装置 44 により発光線発生装置 27 から出射される炭素ラジカル光線の強度  $I_r$  を測定し、該強度  $I_r$  と上記の式  $I_a / I_0$  で求められた強度比  $\alpha$  とにより発光線発生装置 27 から出射され、プラズマ中の炭素ラジカルに吸収されない場合に発光線検出装置 29 に入射される強度  $I_0$  を求めてプラズマ中における炭素ラジカルの吸収率を測定する際の基準強度にする。そして測定された上記各強度から、式  $(I_t - I_a) / I_0$  によりプラズマ中における炭素ラジカルによる炭素ラジカル光線の吸収率  $I_a / I_0$  を求める。

【0029】次に、上記のようにして求められたプラズマ中における炭素ラジカルの吸収率  $I_a / I_0$  から炭素ラジカルの絶対値密度を求める方法を説明する。

【0030】一般にプラズマ中における炭素ラジカルの吸収率は以下の式 1 により求められる。

【0031】

【式 1】

$$\frac{I_a}{I_0} = \frac{\int f_1(\nu) \exp\{-k_0 L \cdot f_2(\nu)\} d\nu}{\int f_1(\nu) d\nu}$$

$I_a / I_0$  : 吸収率、 $f_1(\nu)$  : 炭素ラジカルのプロファイル

$f_2(\nu)$  : プラズマ中の炭素ラジカルの吸収プロファイル、

$\nu$  : 周波数、 $L$  : 吸収長、 $k_0$  : 中心周波数の吸収係数

【0032】又、炭素ラジカルの絶対値密度は以下の式 2 により求められる。

※ 【0033】

【式 2】

$$N = \frac{8 \pi \nu_0^2 g_1}{A C^2 g_2} \int k_0 f_2(\nu) d\nu$$

$\nu_0$  : 中心周波数、 $g_1$  : 下準位の統計重率、

$g_2$  : 上準位の統計重率、 $c$  : 光速、

$N$  : 下準位の密度、 $A$  : アインシュタイン A 係数

但し、炭素ラジカル光線が 296.7nm の場合、 $g_1 = g_2 = 5$

【0034】今、吸収率  $I_a / I_0$ 、炭素ラジカル光線の吸収係数  $k_0$  が求められる。そして上記式 2 においては式 1 から吸収係数  $k_0$  が算出されているため、アインシュ

タインA係数：Aが特定されていれば絶対値密度：Nを求めることができる。以下に波長296.7nmで $2s\ 2p^{3/2}\ S_2 - 2s^2\ 2p^{2/2}\ P_2$ の炭素ラジカル光線のアインシュタインA係数の測定方法を説明する。

【0035】図4及び図5はアインシュタインA係数の測定装置例を示す概略図である。

【0036】プラズマ反応器50の上部には大面積の永久磁石52が取付けられ、該永久磁石52は上面を流通する冷却水により冷却されている。又、プラズマ反応器50の上部側面にはマイクロ波アンテナ54が設けられ、該マイクロ波アンテナ54は3KHzでパルス変調され、デューティー比15%、300Wのマイクロ波電力を出力する。マイクロ波アンテナ54に相対するプラズマ反応器50の上部側面にはガス導入口56が設けられ、プラズマ反応器50内にCOガスを導入している。

【0037】一方、プラズマ反応器50の下部には排気装置（図示せず）の排気管58が接続され、上記ガス導入口56からCOガスを導入しながらプラズマ反応器50内を排気することによりプラズマ反応器50内におけるCOガスの圧力が0.8pa、フローレイトが200sccmとなるように調整する。

【0038】プラズマ反応器50の側面にはクォーツ窓60が設けられ、クォーツ窓60の外側には分光器62及び負荷抵抗が50Ωkの光電子増幅器64が設けられ、光電子増幅器64にはデジタルオシロスコープ66が接続されている。該デジタルオシロスコープ66はプラズマ反応器50内に発生する炭素ラジカル光線の波形を測定する。

【0039】図6はプラズマ反応器50内のCOガス圧を0.8pa、フローレイトを200sccm、マイクロ波アンテナ54のマイクロ波電力を300Wに設定してプラズマ反応器50内にプラズマを発生させて波長296.7nmで炭素ラジカルを発光させた際における炭素ラジカル光線の放射波形を示すものであり、該放射波形の傾きから炭素ラジカル光線の放射減衰率が $3.8 \times 10^4\ S^{-1}$ であった。

【0040】図7はプラズマ反応器50内のCOガス圧を0.13~20paの範囲で変化させた際における炭素ラジカル光線の放射減衰率を示している。そしてCOガスの圧力が0.13~1.1paの範囲内では減衰率が±30%の範囲内でほぼ一定化し、その平均値が $4.7 \times 10^4\ S^{-1}$ であった。これにより上記波長296.7nmの炭素ラジカル光線のアインシュタインA係数を $4.7 \times 10^4\ S^{-1}$ とした。尚、上記計測はS/N比を改善するため、夫々のCOガス圧毎に50回測定した。

【0041】プラズマ処理装置1の制御手段31は上記方法により求められたプラズマ中における炭素ラジカルの吸収率I/I<sub>0</sub>に基づいて算出された吸収係数k<sub>0</sub>及び予め測定されたアインシュタインA係数（ $4.7 \times 10^4\ S^{-1}$ ）により炭素ラジカルの絶対値密度Nを演算

処理して表示装置32に表示させたり、プリンター34により印字させることにより作業者は真空容器3内におけるプラズマ中の炭素ラジカル密度を直接確認することができる。

【0042】更に、炭素ラジカル密度が変化した場合には高周波アンテナ9に印加される高周波電力や載置台15に印加されるバイアス電圧を制御してプラズマ中における炭素ラジカルの絶対値密度が一定化するように制御したり、パルスモータ14a・16aを数値制御してバルブ14b・16bの開度を調整し、真空容器3に導入される反応性ガス及び原料ガスの量を夫々制御したり、壁面ヒーター12を制御して真空容器3の温度を可変させることによりプラズマ反応度を制御したり、更に圧力可変バルブ24を制御して真空容器3内における原料ガスの圧力を調整して炭素ラジカル密度を高精度に一定化させることができる。

【0043】尚、高周波アンテナ9に印加される高周波電力や載置台15に印加されるバイアス電圧をフィードバック制御するための炭素ラジカルの絶対値密度基準値は、被処理体の種類、プロセスの種類、プロセス条件等によって大きく異なるため、これらの条件に応じてその都度、実験等により設定することが好ましい。

【0044】このように本実施形態によれば、エッチングや薄膜形成に重要な要素である反応性プラズマ中における炭素ラジカル密度を、測定された炭素ラジカル光線の吸収率に基づいて算出された吸収係及び予め求められたアインシュタインA係数から絶対値として算出して表示装置32或いはプリンター34に出力して確認可能にする一方、演算された炭素ラジカルの絶対値密度に基づいて高周波アンテナ9に印加される高周波電力や載置台15に印加されるバイアス電圧、真空容器3内に導入される原料ガス量、壁面ヒーター12により真空容器3の温度、圧力可変バルブ24により真空容器内の圧力をリアルタイムで制御して真空容器3内の炭素ラジカル密度をほぼ一定にし、高精度エッチング及び薄膜形成を可能にしている。

【0045】プラズマ中における炭素ラジカルの吸収率測定方法に関する変更実施形態を以下に説明する。尚、夫々の変更実施形態はプラズマ中における炭素ラジカルの吸収率を測定する際の変更実施形態であり、これら変更実施形態により測定された吸収率により吸収係数を算出して炭素ラジカルの絶対値密度を演算して表示装置32に表示したり、プリンター34により印字して確認可能にする一方、演算された炭素ラジカルの絶対値密度に基づいてプラズマ処理装置1をフィードバック制御して炭素ラジカルを制御する事項については、実施形態の説明と同様であり、その詳細な説明を省略する。

【0046】変更実施形態1

図8はプラズマ処理装置の概略を示す概略断面図である。



【0047】変更実施形態1は、発光線発生装置27を使用せずに真空容器3内にてプラズマ形成される炭素ラジカルから発光する炭素ラジカル光線をそのまま利用してプラズマ中における炭素ラジカルの吸収率を測定するものであり、実施形態と同一の構成については、同一の符号を付してその詳細な説明を省略する。

【0048】即ち、窓25aの上方に位置する真空容器3の側壁には、例えば光が透過可能なSiO<sub>2</sub>等からなる窓51が設けられ、該窓51の外側には第1の反射鏡53が、又窓25aの外側には第2の反射鏡55が夫々配置され、真空容器3内に導入された原料ガスを反応プラズマ化した際に原料ガス中の炭素ラジカルから発光する炭素ラジカル光線を窓51を介して真空容器3の外部へ取出した後、第1及び第2の反射鏡53・55により窓25aを介して再び真空容器3内のプラズマに向けて出射するように反射させて発光線検出装置29に入射させてその入射強度I<sub>i</sub>を計測する。

【0049】その際、例えば第1反射鏡53と第2反射鏡55の間にチョッパー57を設け、先ずチョッパー57を閉じて両者間の光路を遮断した状態で被処理体17の上方に生成しているプラズマ中における炭素ラジカルの発光強度を発光線検出装置29により計測して基準発光強度I<sub>ref</sub>とし、次にチョッパー57を開いてプラズマ中から取出された炭素ラジカル光線を第1及び第2反射鏡53・55を介してプラズマ中に照射して発光線検出装置29に入射させて入射強度I<sub>i</sub>を計測する。そしてこれら入射強度I<sub>ref</sub>とI<sub>i</sub>とによりプラズマ中における炭素ラジカルによる炭素ラジカル光線の吸収率

$\{(I_i - I_{ref}) / I_{ref}\} \times 100$ を測定する。

#### 【0050】変更実施形態2

図9はスパッタ処理装置の概略を示す概略断面図であり、実施形態と同一の部材については同一の符号を付してその詳細な説明を省略する。

【0051】成膜及びエッチング処理装置を構成するスパッタ処理装置71の真空容器73内には上部電極75及び下部電極77が所要の間隔をおいて相対配置され、上部電極75に原料ガス材料としての無定形炭素79を、又下部電極77にシリコン基板等の被処理体17を夫々設ける。下部電極77にはヒーター（図示せず）が内蔵され、室温から約600℃の範囲で温度制御可能になっている。本変更実施形態2では下部電極77の温度を室温に設定した。

【0052】そして導入口13からアルゴンガスと水素ガスを所定の流量で導入しながら排気管23から排気して真空容器73内を所要のガス圧に保ちながら上部電極75に、例えば13.56MHzの高周波を印加して下部電極77との間にアルゴンと水素の混合ガスのプラズマを発生させると、上部電極75に生じる直流電圧によりイオンを加速して無定形炭素79に衝突させ、該無定形炭素79から炭素ラジカルを飛び出させて被処理体1

7上に堆積し、硬質炭素薄膜を成膜させる。

【0053】その際、上記した実施形態の測定方法と同様に真空容器73の一方に配置された発光線発生装置27から出射される炭素ラジカル光線を、真空容器73内のプラズマを通過させて相対配置された発光線検出装置29へ出射し、プラズマ中における炭素ラジカルによる炭素ラジカル光線の吸収量により炭素ラジカルの吸収率を測定する。

#### 【0054】変更実施形態3

10 図10はレーザアブレーション処理装置の概略を示す概略断面図であり、実施形態と同一の部材については同一の符号を付してその詳細な説明を省略する。

【0055】成膜及びエッチング処理装置を構成するレーザアブレーション処理装置81における真空容器83内の上部には原料ガス材料としての無定形炭素85が、又下部にはシリコン基板等の被処理体17を載置する載置台87が所要の間隔をおいて配置されている。又、真空容器83の外部には窓89を介して無定形炭素85にレーザ光を照射するレーザ発生装置91が設けられている。載置台87にはヒーター（図示せず）が内蔵され、室温から約600℃の範囲で温度制御可能になっている。本変更実施形態3では載置台87の温度を室温に設定した。

【0056】そして導入口13から所定流量の水素ガスを導入しながら排気管23から排気して真空容器83内を、例えば10Paの所定のガス圧に保ちながらレーザ発生装置91から、例えば30nsのパルス幅でレンズにより10J/cm<sup>2</sup>のエネルギー密度に制御されたレーザ光を無定形炭素85に照射すると、該レーザ光のエネルギーにより無定形炭素85を蒸発、アブレートさせて炭素のクラスター粒子或いは炭素ラジカルを放出させて発光柱（ブルーム）92を形成し、被処理体17上に炭素のクラスター粒子を堆積させて硬質炭素薄膜を成膜させる。

【0057】その際、上記した実施形態の測定方法と同様に真空容器83の一方に配置された発光線発生装置27から出射される炭素ラジカル光線を、真空容器83内に発生している発光柱92或いは被処理体17の上方を通過させた後に発光線検出装置29に入射させて発光柱92中或いは被処理体17上方における炭素のクラスター粒子による炭素ラジカル光線の吸収量によりクラスター及び炭素ラジカルの吸収率を測定する。

【0058】上記した実施形態及び変更実施形態1～3において炭素ラジカルの吸収率を測定する方法としては、高周波アンテナ9に印加される高周波電力或いはレーザ発生装置91によるレーザ光の出力を所望のデューティにパルス変調し、該パルスがLOW（オフ）のとき、従って非プラズマ状態或いは非発光柱状態のとき、発光線発生装置27から出射されて発光線検出装置29に入射される炭素ラジカル光線の強度を計測し、又該パ

ルスがHIGH（オン）のとき、従ってプラズマ状態或いは発光柱状態のとき、発光線検出装置29に入射される炭素ラジカル光線の強度に計測してプラズマ中或いは発光柱92中の炭素ラジカルによる炭素ラジカル光線の吸収量を演算する処理を繰返して測定すればよい。これにより発光線発生装置27から出射される炭素ラジカル光線の出射強度が不安定であっても、炭素ラジカルによる炭素ラジカル光線の吸収率を高精度に測定することができる。

【0059】又、そのオン、オフは例えば周期100m秒においてオン50m秒、オフ50m秒程度でパルス変調放電を行っている。この場合においても、発光線発生装置27の前段にチョッパーを設け、チョッパー出力をトリガーにして信号を演算してもよい。更に、発光線発生装置27から出射される炭素ラジカル光線の発生直後の光をチョッパーによりオン・オフ変調し、この変調した光を出射してプラズマ或いは発光柱92を透過した光をチョッパーの周期に同期させて位相検波或いはこれをトリガとして演算してもよい。

【0060】又、発光線発生装置27は、プラズマ中の炭素ラジカルから該炭素ラジカルに吸収可能な波長の光に発光させる構成としたが、本発明においては、例えば炭素ラジカルに吸収可能な波長の光をアーク放電等により発光させるものであってもよい。

【0061】更に、上記説明はプラズマ中において被処理体に炭素ラジカルを成膜したり、炭素原子でエッチング処理する際に、プラズマ中における炭素ラジカルの吸収率を測定して吸収係数を求め、該吸収係数と予め求められたアインシュタインA係数により炭素ラジカルの絶対値密度を演算して出力するものとしたが、本発明はプラズマ中における成膜処理やエッチング処理に限定されるものではなく、容器中に導入される排気ガス等の気体\*

\* 中における炭素濃度を絶対値として出力する技術にも適用できる。

#### 【0062】

【発明の効果】このため本発明は、炭素原子を含んだ原料ガス中における炭素ラジカルの密度を絶対値で確認することができ、炭素ラジカルの高精度制御を可能にしている。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】プラズマ処理装置の概略を示す概略断面図である。

【図2】発光線発生装置の概略を示す概略断面図である。

【図3】プラズマ処理装置の制御概略を示す説明図である。

【図4】アインシュタインA係数の測定装置例を示す概略図である。

【図5】アインシュタインA係数の測定装置例を示す概略図である。

【図6】炭素ラジカル光の放射波形図である。

【図7】炭素ラジカル光の放射減衰率を示すグラフである。

【図8】プラズマ処理装置の概略を示す概略断面図である。

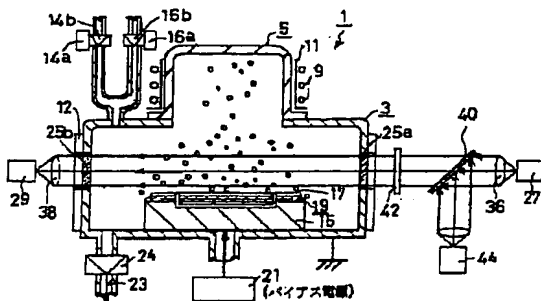
【図9】スパッタ処理装置の概略を示す概略断面図である。

【図10】レーザアブレーション処理装置の概略を示す概略断面図である。

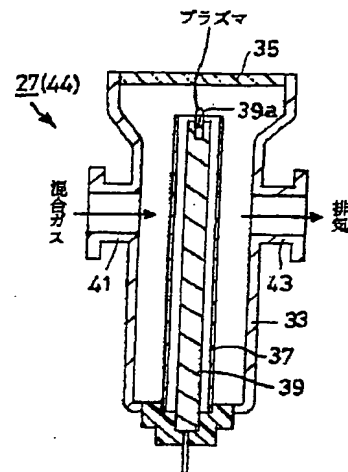
#### 【符号の説明】

3 真空容器、27 発光線発生装置、31 吸収率測定手段としての制御手段、32 絶対値密度測定手段としての表示装置

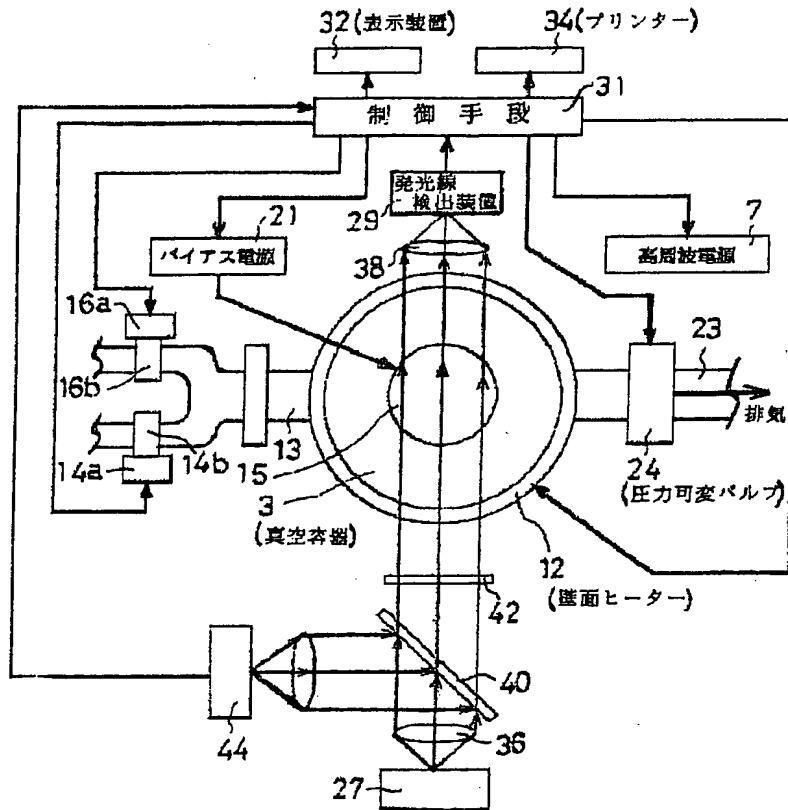
【図1】



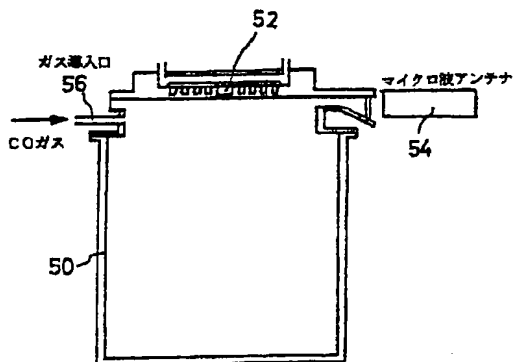
【図2】



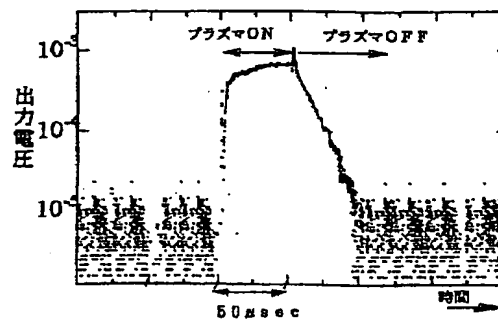
【図3】



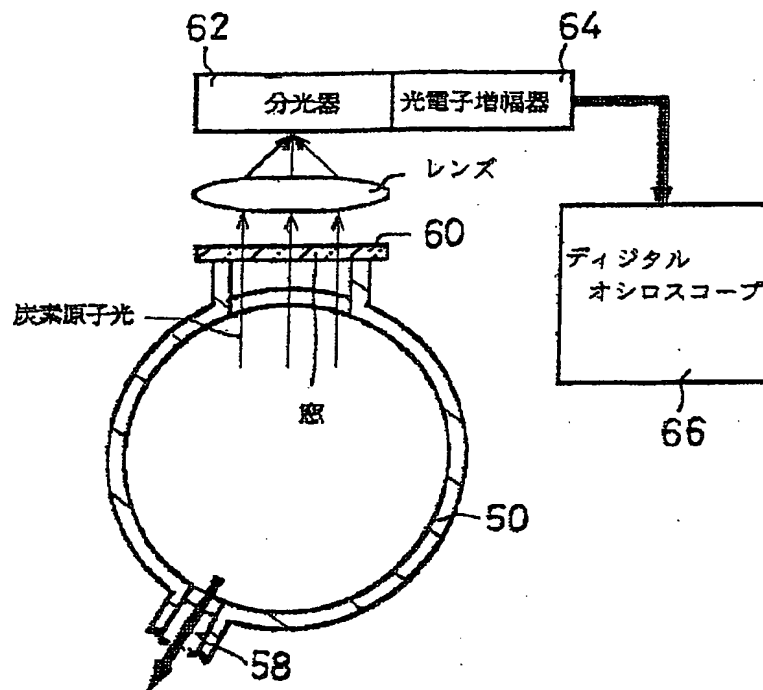
【図4】



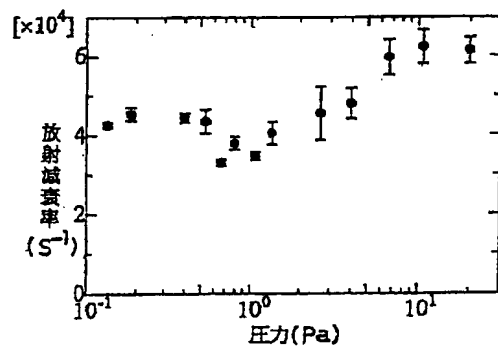
【図6】



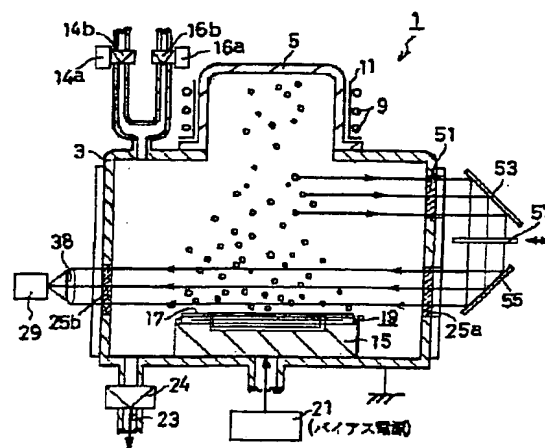
【図5】



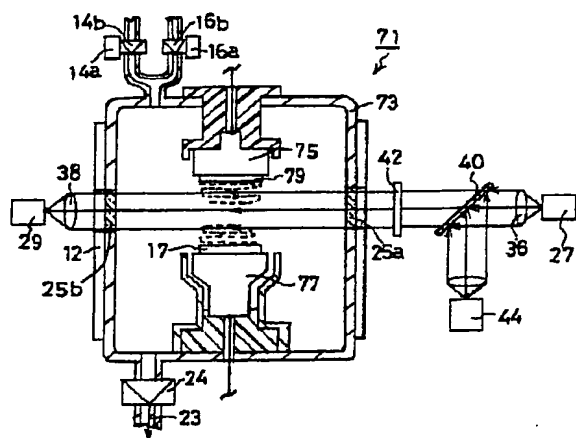
【図7】



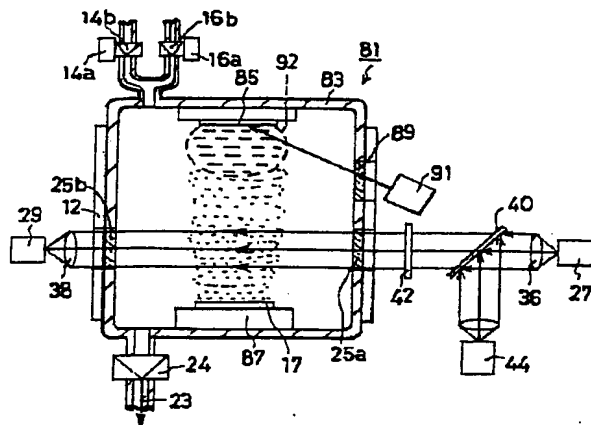
【図8】



【図9】



【図10】



【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第7部門第1区分

【発行日】平成17年6月2日(2005.6.2)

【公開番号】特開平11-67490

【公開日】平成11年3月9日(1999.3.9)

【出願番号】特願平9-233351

【国際特許分類第7版】

H 0 5 H 1/00  
B 0 1 J 19/08  
H 0 1 L 21/3065  
H 0 5 H 1/46

【F I】

H 0 5 H 1/00 A  
B 0 1 J 19/08 H  
H 0 5 H 1/46 A  
H 0 1 L 21/302 E

【手続補正書】

【提出日】平成16年8月11日(2004.8.11)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0044

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0044】

このように本実施形態によれば、エッチングや薄膜形成に重要な要素である反応性プラズマ中における炭素ラジカル密度を、測定された炭素ラジカル光線の吸収率に基づいて算出された吸収係数及び予め求められたアインシュタインA係数から絶対値として算出して表示装置32或いはプリンター34に出力して確認可能にする一方、演算された炭素ラジカルの絶対値密度に基づいて高周波アンテナ9に印加される高周波電力や載置台15に印加されるバイアス電圧、真空容器3内に導入される原料ガス量、壁面ヒーター12により真空容器3の温度、圧力可変バルブ24により真空容器3内の圧力をリアルタイムで制御して真空容器3内の炭素ラジカル密度をほぼ一定にし、高精度エッチング及び薄膜形成を可能にしている。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0049

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0049】

その際、例えば第1の反射鏡53と第2の反射鏡55の間にチョッパー57を設け、先ずチョッパー57を閉じて両者間の光路を遮断した状態で、被処理体17の上方に生成しているプラズマ中における炭素ラジカルの発光強度を発光線検出装置29により計測して基準発光強度  $I_{ref}$  とし、次にチョッパー57を開いてプラズマ中から取出された炭素ラジカル光線を第1及び第2の反射鏡53・55を介してプラズマ中に照射して発光線検出装置29に入射させて入射強度  $I_1$  を計測する。そしてこれら入射強度  $I_{ref}$  と  $I_1$  とにより、プラズマ中における炭素ラジカルによる炭素ラジカル光線の吸収率  $\{ (I_1 - I_{ref}) / I_{ref} \} \times 100$  を測定する。